



Heterocycliske aromatiske forbindelser

Broholm, Kim; Arvin, Erik

Published in:
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:
1996

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Broholm, K., & Arvin, E. (1996). Heterocycliske aromatiske forbindelser. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 2, pp. 361-377). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 2

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

13 Heterocycliske aromatiske forbindelser

Kim Broholm og Erik Arvin

13.1 Indledning

Heterocycliske aromatiske forbindelser indeholdende kvælstof (N), svovl (S) eller ilt (O) også kaldet NSO-forbindelser er en bestanddel af tjære. I Danmark er der registreret mere end 124 gasværksgrunde¹, der er potentielle forureningskilder til jord og grundvand. Gasværksgrundene indeholder foruden tjære, ammoniak og cyanidforbindelser. Tjæreforurening findes også på gamle industrigrunde for tagpap-, asfaltproduktion, træimprægnering o.l. De organiske stoffer i selve tjæren fordeler sig omtrentlig mellem følgende hovedgrupper af stoffer: PAH'er (ca. 85 %), phenoler (ca. 10 %), NSO-forbindelser (3-5 %), samt mindre mængder BTEX'er². I afsnit 2.2.5 er givet en generel beskrivelse af tjære og tjæreproduktion. Koncentrationer af forskellige NSO-forbindelser i en tjære er givet i tabel 13.1². Stofferne nævnt i tabellen udgør imidlertid kun en brøkdel af de stoffer, som kan findes i forskellige tjæretyper. Ser man derimod på koncentrationen af tjærestoffer i vandfasen i ligevægt med tjære er fordelingen mellem stofgrupperne helt anderledes. Her udgør PAH'er kun 15-20 %, hvorimod NSO-forbindelserne udgør 35-40 % og phenolerne omkring 45 %³. Det skyldes, at opløseligheden i vand af mange PAH'er er meget mindre end opløseligheden af phenoler og NSO-forbindelserne. NSO-forbindelserne udgør derfor en vigtig del af tjæren, når man beskæftiger sig med grundvandsforurening.

I miljømæssig henseende har NSO-forbindelserne interesse pga. dels deres toksicitet og dels deres kraftige lugt. Mens stofferne typisk har toksiske virkninger over for fisk ved koncentrationer på adskillige mg L⁻¹, kan stofferne lugtes selv i µg L⁻¹ området. Æstetiske problemer er derfor væsentlige for vand- og jordkvalitetskravene i praksis.

13.2 Stoftyper og fysisk-kemiske egenskaber

Antallet af NSO-forbindelser er stort, da der eksisterer en lang række substituerede NSO-forbindelser, f.eks. med én eller flere methyl- eller ethylgrupper som substituent. Strukturformler for nogle få udvalgte NSO-forbindelser er vist i figur 13.1 og tabel 13.2 indeholder fysisk/kemiske konstanter. Det er meget sparsomt, hvad der eksisterer af miljørelevante stofkonstanter (vandopløseligheder, oktanol/vandfordelingskoefficienter og damptryk) for NSO-forbindelserne, så de tal, der er refereret i tabel 13.2, skal anvendes med varsomhed.

Tabel 13.1. Indhold af NSO-forbindelser i en kultjære².

Stofgruppe	Stof	Koncentration i tjære (%)
N-forbindelser	acridin	0,6
	quinolin	0,3
	phenanthridin	0,2
	isoquinolin	0,2
	2-methylquinolin	0,2
	7,8-benzoquinolin	0,2
	indol	0,2
	pyridin	0,04
	methylpyridin	0,02
	picolin	0,04
	methylpicolin	0,04
	anilin	0,04
	1-naphthylamin	
	2-naphthylamin	
O-forbindelser	2,3-benzodiphenylenoxid	
	coumaron	
	diphenylenoxid	
S-forbindelser	thiophen	
	benzothiophen	
	methyl mercaptan	

Nogle af N-forbindelserne er organiske baser, dvs. at de ved pH-niveauer højere end deres pK_a -værdi hovedsageligt optræder som neutrale stoffer, hvorimod de ved pH lavere end deres pK_a -værdi optræder som kationer. De følger altså følgende ligevægt:

$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+, \quad K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \quad 13.1$$

De baser, der er medtaget i tabel 13.2, har pK_a -værdier på omkring 5.

For de basiske N-forbindelser gælder de samme overvejelser, som for andre syre/base-systemer, dvs. at det er den udissoциerede form, der indgår i ligevægte/fordelinger. Dermed bliver oktanol-vand fordelingskoefficienten, luft-vand fordelingskoefficienten, tjære-vand fordelingskoefficienten, samt stoffernes vandopløselighed afhængige af pH i vandfasen, hvis de beregnes på basis af totalkoncentrationen af stoffet i vandfasen. Heldigvis er pH i grundvand typisk 7-8, hvorfor den dissoциerede form ofte er ubetydelig.

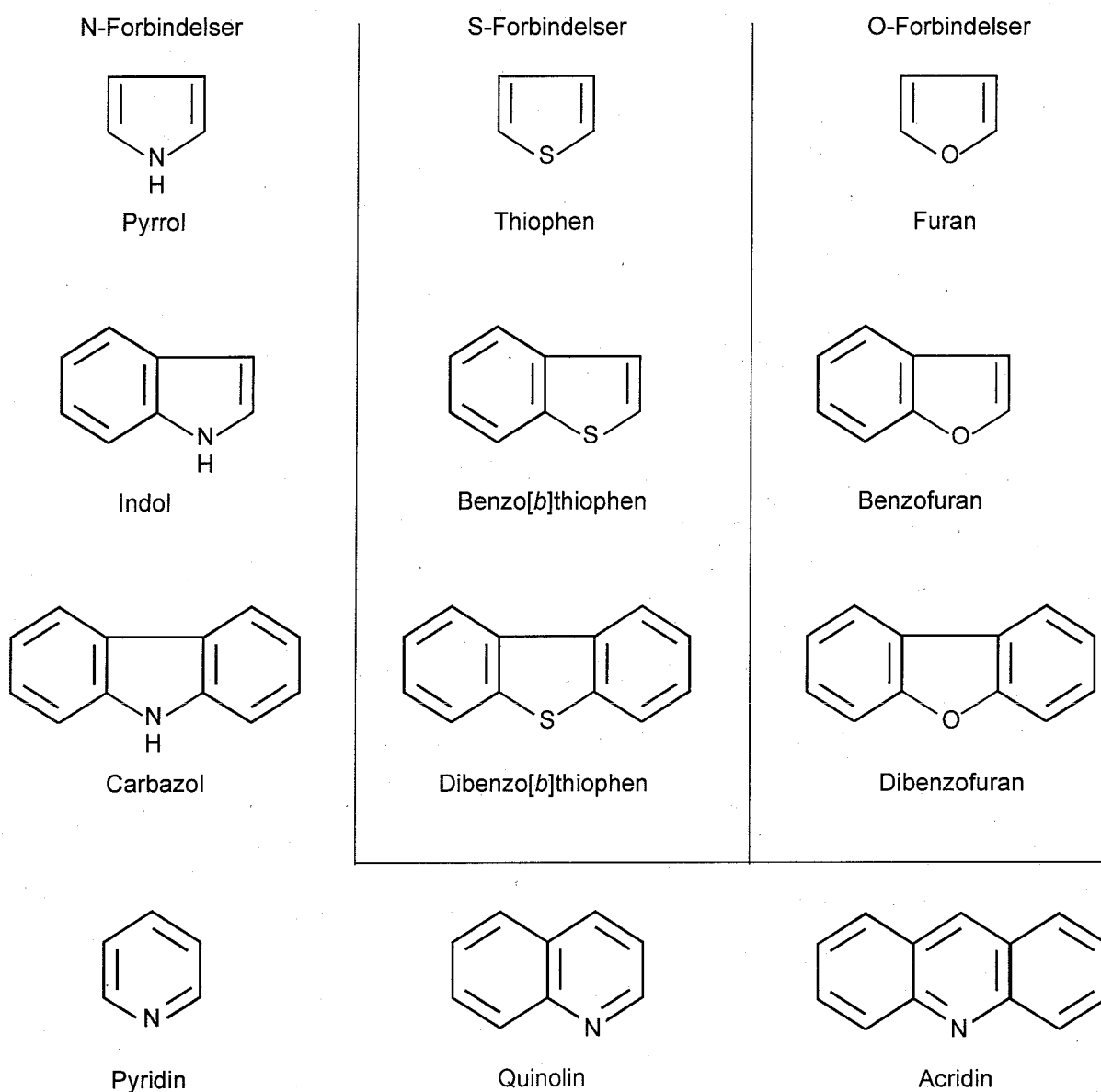
13.3 Typiske koncentrationer og analysemetoder

Der vides uhyre lidt om koncentrationerne af NSO-forbindelser i jord og grundvand. I det følgende refereres nogle af de sparsomme data.

Tabel 13.2. Fysisk-kemiske konstanter ved 20°C for udvalgte NSO-forbindelser. Molvægt, smeltepunkt og densitet er fra referencerne^{4,5,6,7} opløseligheden i vand er fra referencerne^{8,9,10,11,5} oktanol/vand fordelingskoefficient er fra referencerne^{12,6} syredissociationskonstanter er fra¹¹.

Forbindelse	Molvægt MW	Smeltepunkt T _m	Densitet ρ	Damptryk p*	Vandopløse- lighed C _w *	Oktanol/vand for- delingskoefficient log(K _{ow})(-)	Syredissociationskon- stant pK _a
	(g mol ⁻¹)	(°C)	(kg L ⁻¹)	(atm)	(mg L ⁻¹)		
Pyrrrol	67,09		0,9669			0,75	
Pyridin	79,1	-42	0,982	0,018	blandbart	0,63	5,23
Indol	117,15	52,5	1,22		2000	2,00	
Quinolin	129,15	-19,5	1,095	1,2·10 ⁻⁵	6840	2,03	4,87
2-Methylquinolin	143,18	-1	1,0585			2,59	5,41
4-Methylquinolin	143,18	9	1,0868				5,20
Carbazol	167,21	245	1,1	0,53 ¹⁾	1,2	3,29	
Acridin	179,21	108	1,005		38,4	3,40	5,60
Thiophen	84,13	-38	1,06	0,079	3600	1,81	
Benzothiophen	134,2	32	1,1484	2,6·10 ⁻⁴	130	3,12	
Dibenzothiophen	184,26	97		2,6·10 ⁻⁶	1		
Furan	68,07	-86	0,937		28600	1,34	
Benzofuran	118,4	<-18	1,0913		224	2,67	
Dibenzofuran	168,2	86	1,0886		10	4,12	

¹⁾ ved 322°C.



Figur 13.1
Strukturformler for udvalgte NSO-forbindelser.

13.3.1 Jord

På en tjæreforurenet grund ved Århus er der blevet analyseret for bl.a. NSO-forbindelser på fire jordprøver: to prøver er udtaget omkring depoterne og to er udtaget omkring selve produktionsanlægget. Resultaterne er vist i tabel 13.3 sammen med koncentrationen af naphthalen. Det er tydeligt, at det er de tungere NSO-forbindelser, som dibenzofuran, dibenzothiophen og carbazol, der er de dominerende stoffer. Det kan skyldes, at de lettere NSO-forbindelser både udvaskes hurtigere fra forureningen og nedbrydes lettere, at de aldrig har været tilstede, eller har været tilstede men i koncentrationer lavere end detektionsgrænsen for den pågældende analysemetode, eller at de ikke kan måles ved den anvendte analysemetode.

Tabel 13.3. Målte koncentrationer (i mg kg⁻¹) af NSO-forbindelser og naphthalen på fire jordprøver ved en tjæreforurening ved Århus¹³.

Stof / Prøve	Depot	Depot	Produktion	Produktion
Naphthalen	63	0,7	2100	82
Quinolin	0,2	<0,1	3	0,2
Carbazol	44	<0,1	40	13
Benzofuran	<0,1	<0,1	21	0,5
Methylbenzofuran	0,3	<0,1	38	0,6
Dibenzofuran	170	0,7	320	41
Dibenzothiophen	42	0,4	30	12

13.3.2 Grundvand

I tabel 13.4 er vist de højeste koncentrationer af NSO-forbindelser og naphthalen målt ved fire forskellige tjæreforurenede grunde. Naphthalenkoncentrationerne er medtaget, fordi de findes ved de fleste tjæreforurenede grunde i høje koncentrationer. For to af grundene er koncentrationerne opdelt efter, om vandprøverne er udtaget fra det sekundære (øvre) eller fra det primære (nedre) grundvandsmagasin. De højeste målte koncentrationer ved en forurening repræsenterer ofte forholdene tæt på kilden. Observationerne vist i tabel 13.4 indikerer, at NSO-forbindelserne udgør en vigtig del af tjæreforureningen i hvert fald tæt på kilden. Nedbrydelighed og forskellige tilbageholdelsesprocesser afgør, om NSO-forbindelserne også udgør en forureningsrisiko længere nedstrøms kilden.

13.3.3 Analysemetoder

Mens svovl- og iltforbindelserne inden for NSO-stofgruppen relativt let kan analyseres med traditionelt GC udstyret med en flammeionisationsdetektor (FID) efter oprensning med apolære opløsningsmidler, er analysen af en række af N-forbindelserne forbundet med metodiske problemer. Det skyldes N-forbindelsernes polære karakter. Ofte anvendes en basisk ekstraktion med dichlormethan som ekstraktionsmiddel. Man skal derfor p.t. være kritisk over for målinger af nogle N-forbindelser, indtil der er udviklet gennemprøvede standardmetoder. En del af N-forbindelser, som pyrrol, quinolin, indol, acridin og carbazol kan analyseres på GC, hvorimod andre, som pyridiner kræver analyse på HPLC udstyr.

Analyse for nedbrydningsprodukter af NSO-forbindelser er særdeles vanskeligt pga. deres polære karakter og kemiske ustabilitet. Metaboliterne kan være særdeles vanskelige at ekstrahere.

De bør endvidere analyseres med HPLC, da mange af stofferne dekomponerer termisk i injektionsblokken ved analyse på GC. Desuden er der mange af stofferne, der er lysfølsomme, hvorfor de undergår fotokemisk oxidation, når de udsættes for lys.

Tabel 13.4. De højeste målte koncentrationer af opløste NSO-forbindelser samt naphthalen ved to amerikanske, Seattle¹⁴ og Pensacola^{15,16,17,18} og to danske tjæreforurenede grunde, Trige¹⁹ og Østre Gasværk²⁰. Alle koncentrationer er i $\mu\text{g L}^{-1}$. n.d.: ikke fundet.

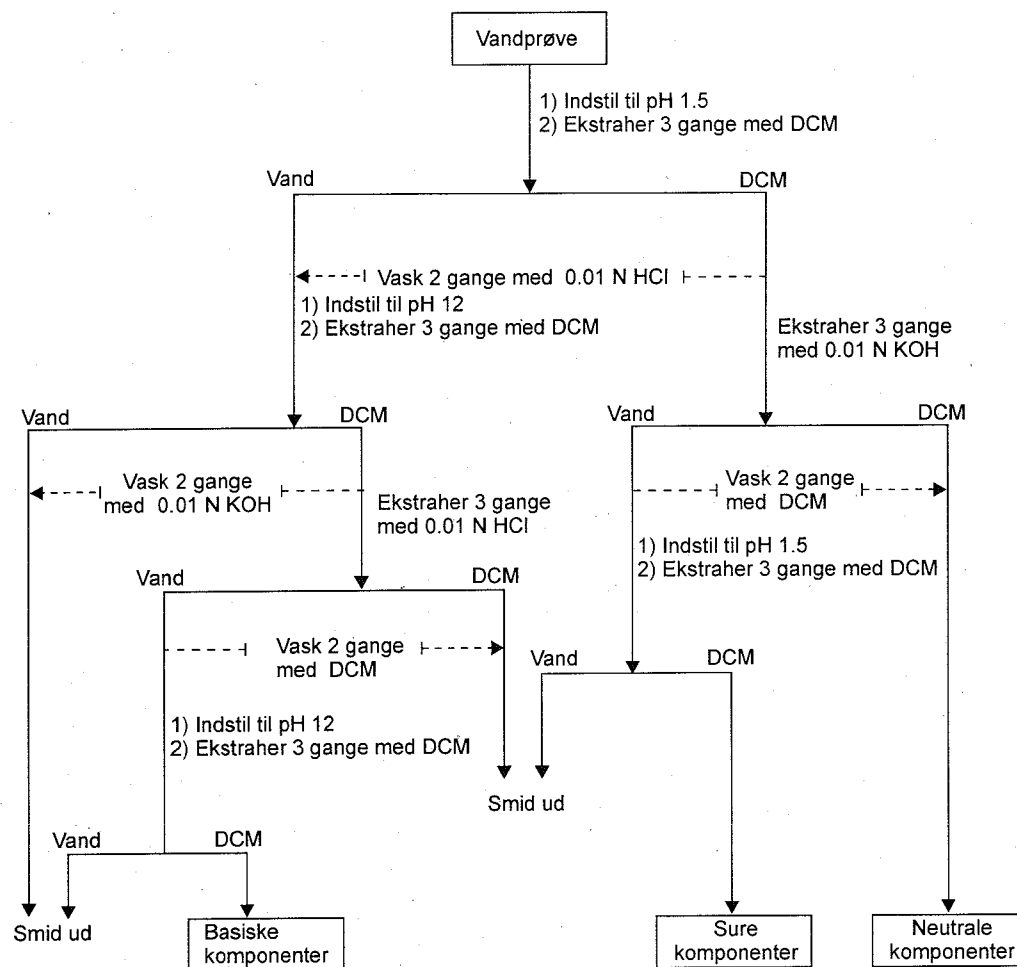
Stof	Pensacola	Seattle	Trige		Østre Gasværk	
	øvre	øvre	øvre	nedre	øvre	nedre
Naphthalen	15600	12000	2900	0,9	10500	6800
Pyridin	n.d.	1600	n.d.	n.d.	11000	n.d.
Methylpyridiner	n.d.	4000	n.d.	n.d.	7600	n.d.
Dimethylpyridiner	7,7	1200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trimethylpyridiner	n.d.	240	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Quinoliner	14800	80	n.d.	n.d.	64000	14
Methylquinoliner	4300	870	n.d.	n.d.	1400	2,1
Dimethylquinoliner	n.d.	90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3800	n.d.
Carbazol	570	590	2,1	n.d.	n.d.	n.d.
2-Hydroxyquinolin	10000	5500	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-Hydroxyisoquinolin	n.d.	5700	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzothiophen	1400	590	0,85	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzothiophen	1,3	10	< 0,5	n.d.	n.d.	n.d.
Benzofuran	n.d.	n.d.	14	n.d.	n.d.	n.d.
Methylbenzofuraner	n.d.	140	1,3	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzofuran	490	60	2,6	n.d.	n.d.	n.d.

Et eksempel på oprensning og analyse af tjæreforbindelser, herunder NSO-forbindelser, er vist i figur 13.2, der er modificeret efter Stuermer et al.²¹

13.4 Processer af betydning i jord og grundvand

13.4.1 Transport af tjære som fri fase i jord og grundvand

Tjære har en lidt højere densitet end vand, hvorfor den tilhører DNAPL-gruppen. Transporten af den frie fase følger derfor samme mønster som de øvrige DNAPLs bl.a. de chlorerede opløsningsmidler (se kapitel 3 og 15). Der er dog en væsentlig forskel, da tjære typisk har en densitet tættere på vands end eksempelvis tetrachlorethylen har. Samtidig er tjære mere viskøs end eksempelvis tetrachlorethylen. Det bevirker, at spredningen foregår meget langsommere sammenlignet med de chlorerede opløsningsmidler og at der kræves en højere pool for at trænge ned i mindre permeable jordlag, samt for at fortrænge vandet, når vandspejlet nås.



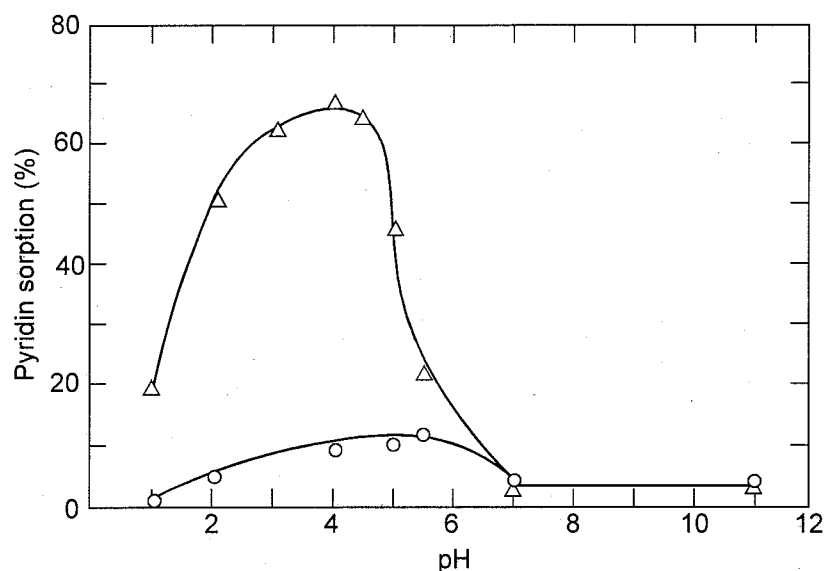
Figur 13.2

Eksempel på en oprensningsmetode til analyse af en vandprøve for tjærestoffer inklusiv NSO-forbindelser. Efter Stuermer et al.²¹

Når NSO-forbindelserne fordampes eller opløses fra en fri fase af tjære og transporteres på opløst form eller på dampform, sker det i princippet på samme måde som for de øvrige tjærekompener. Den væsentligste forskel er, at nogle af N-forbindelserne som tidligere nævnt er baser, og at de ved relativt lavt pH derfor optræder som kationer. Det influerer primært på sorptionsprocessen, som vil blive gennemgået i det følgende afsnit. Derudover er nogle af N-forbindelserne meget polære, hvilket måske kan påvirke opløsningsprocessen af tjærestofferne.

13.4.2 Sorption af NSO-forbindelser i jord

Den tilgængelige viden omkring sorption af NSO-forbindelser er koncentreret omkring nogle få N-forbindelser, der har basiske egenskaber. Det er primært quinolin, pyridin og acridin, men også nogle mere eksotiske N-forbindelser er blevet undersøgt. Undersøgelserne kan opdeles i to grupper. Een, hvor der benyttes rene mineraler til forsøgene, og en, hvor der benyttes rigtige sedimenter.



Figur 13.3

Sorptionen (målt i %) af pyridin som funktion af pH til henholdsvis natriumkaolinit (○) og natriummontmorillonit (Δ) ved 1°C ved en pyridinkoncentration på 515 mg L⁻¹ og et mineralindhold på 0,625%. Efter Baker & Luh⁽²³⁾.

Et eksempel på typiske resultater af sorptionsforsøg er vist i figur 13.3, hvor sorptionen af pyridin til henholdsvis natriumkaolinit og natriummontmorillonit er vist som funktion af pH. Den kraftigste sorption sker for pH-værdier mellem 2 og 6. Syredissocieringskonstanten, pK_a, for pyridin er 5,23, så den kraftigste sorption sker altså, når pyridin optræder som kation. Ved meget lavt pH falder sorptionen igen, hvilket sandsynligvis skyldes, at der optræder en ionbytningskonkurrence mellem pyridinien og H⁺-ionen.

Disse observationer kan generaliseres, så man kan konkludere, at forsøgene med mineraler (især montmorillonit og illit) mættet med forskellige kationer som Ca, Na, Mg, Co, Cu og Li har vist, at de basiske N-forbindelser sorberer kraftigere ved lavt pH, hvor de optræder som kationer, end ved højt pH, hvor de er neutrale^{22,23,24,25,26,27,28}. Der er ofte et maksimum i sorptionen i nærheden af stoffernes pK_a-værdi. Ved meget lave pH-værdier falder sorptionen, fordi der er en konkurrence mellem N-forbindelserne og de tilstedeværende protoner. Sorptionsmekanismen for de positivt ladede N-forbindelser er ionbytning. Der er en forskel i ionbytningen mellem de forskellige N-forbindelser, da ionbytningen afhænger af molekylernes størrelse og struktur. De ovennævnte forsøg er primært udført med quinolin og pyridin.

Forsøgene med rigtige sedimenter viser generelt de samme tendenser som med rene mineraler^{9,29,30,31,32,33,34,35}. Zachara et al.³³ undersøgte sorptionen af quinolin til 9 forskellige sedimenter, hvis pH-værdi varierede mellem 4 og 9. Den kraftigste sorption observeredes for de sedimenter, hvis pH var mindre end quinolins pK_a-værdi. Der er en ionbytningskonkurrence mellem forskellige N-forbindelser, når de optræder som kationer³². Sorptionen for acridin er kraftigere end for quinolin, der igen sorberer kraftigere end pyridin, når de optræder på deres neutrale former³⁵. Sorptionen stiger med stigende oktanolvand fordelingskoefficient (K_{ow}), hvilket er forventeligt, når det er sorption til

jordens indhold af organisk stof, der er styrende for sorptionen. Som angivet i afsnit 7.4.2 kan sorptionen estimeres ved de almindelige regressionsligninger (f.eks. ligning 7.13), hvis $\text{pH} > \text{pK}_a + 2$. I dette område vil sorptionen til det faste organiske stof af den neutrale N-forbindelse dominere. For pH-værdier udenfor dette område kan sorptionen p.t. ikke estimeres.

Sorptionen af S- og O-forbindelser forventes at svare til sorptionen af hydrofobe stoffer til sediment, som beskrevet i kapitel 7. Estimationen af sorptionen kan derfor udføres som beskrevet i afsnit 7.4.

13.4.3 Biologisk omsætning af NSO-forbindelser

Bionedbrydelighed generelt

Ligesom andre organiske forbindelser afhænger NSO-forbindelsernes bionedbrydningsforløb af redoxforholdene. En skematisk oversigt over udvalgte NSO-forbindelser bionedbrydelighed er vist i tabel 13.5. Generelt indeholder tabellen information om stoffer, som kan nedbrydes under de givne redoxforhold. Tabellen indeholder eksempelvis ikke information om nedbrydningen af eet stof er afhængig af nedbrydningen af et andet. Tabellen indeholder desuden ingen informationer om hvilke bakteriekulturer, der er blevet brugt (renkultur, blandingskulturer stammende fra forskelligt podemateriale).

Nogle enkelte af N-forbindelserne (quinolin, pyridin og indol) har vist sig bionedbrydelige under både aerobe og anaerobe forhold, hvorimod mange af de øvrige NSO-forbindelser kun er observeret nedbrudt under aerobe forhold. Dette gennemgås i det følgende.

Aerob bionedbrydning

De fleste af NSO-forbindelserne er nedbrydelige under aerobe forhold (se tabel 13.5). Der er imidlertid stor forskel på nedbrydningshastigheden af de forskellige stoffer³⁶, eksempelvis nedbrydes indol og quinolin særdeles hurtigt, hvorimod pyrrol nedbrydes relativt langsomt.

Dannelse af metaboliter, der kan være langsomt nedbrydelige, kan forekomme ved nedbrydning af nogle S-forbindelser, Fedorak & Grbic-Galic³⁷ har vist det for benzothiophen og 3-methylbenzothiophen, der blev nedbrudt cometabolisk af en berigelseskultur, der kunne vokse på bl.a. 1-methylnaphthalen. Figur 13.4 viser de foreslåede nedbrydningsveje for de to forbindelser. Der dannes forskellige typer iltholdige forbindelser efter delvis iltning af de aromatiske ringe.

Et andet eksempel er nedbrydningen af quinolin, der under aerobe forhold bliver nedbrudt via 2-hydroxyquinolin, som under nogle omstændigheder ophobes (se figur 13.5)⁴². I det sidste eksempel blev brugt en renkultur (*Comamonas acidovorans* DSM 6426) til forsøgene, så det er ikke sikkert, at man vil observere en lige så kraftig ophobning af 2-hydroxyquinolin, hvis det havde været en blandingskultur.

Tabel 13.5. Skematisk oversigt over NSO-forbindelsers bionedbrydelighed. + angiver, at stoffet nedbrydes under de pågældende redoxforhold; - angiver, at stoffet ikke er demonstreret nedbrydeligt, men ved nærmere undersøgelser kan det ikke udelukkes, at stoffet er bionedbrydeligt under de givne redoxforhold.

Stof	O ₂	NO ₃ ⁻	Fe ³⁺ /Mn ⁴⁺	SO ₄ ⁻	CH ₄
<i>N-forbindelser:</i>					
Pyrrol	+ ^{38,39,36}	-	-	-	-
1-Methylpyrrol	+ ³⁹	-	-	-	-
Pyridin	+ ⁴⁰	+ ^{46,47,40}	-	+ ^{50,51,40}	+/- ^{51,54}
Methylpyridiner	+ ⁴¹	+ ⁴¹	-	+/- ^{51,41}	+/- ⁵¹
Dimethylpyridiner	+ ⁴¹	+ ⁴¹	-	+ ⁴¹	-
Indol	+ ^{38,39,36}	+ ⁴⁸	-	+ ^{52,50}	+ ^{55,56,57}
Quinolin	+ ^{42,38,39}	+ ⁴⁹	-	+ ^{52,53}	+ ^{57,18,17}
Methylquinoliner	+ ¹²	-	-	-	+ ^{58,53}
2-Hydroxyquinolin	+ ⁴²	-	-	-	+ ⁵³
Isoquinolin	+ ^{43,44}	-	-	-	+ ^{17,18}
1-Hydroxyisoquinolin	+ ⁴³	-	-	-	+ ^{17,18}
Carbazol	+ ^{45,44}	-	-	-	+ ⁵⁸
Acridin	+ ⁴⁴	-	-	-	+ ⁵⁸
<i>S-forbindelser:</i>					
Thiophen	+ ³⁹	-	-	-	-
Benzothiophen	+ ^{55,59,39}	-	-	+ ⁶⁰	+ ^{61,62,38}
Dibenzothiophen	+ ^{38,60}	-	-	+ ⁶⁰	+ ^{61,38}
<i>O-forbindelser:</i>					
Furan	-	-	-	+ ⁵¹	+ ⁵¹
Benzofuran	+ ³⁹	-	-	-	+ ³⁸
Dibenzofuran	+ ^{44,36}	-	-	-	-

For methylerede quinoliner er 2-methylquinolin svær nedbrydelig, hvorimod de øvrige methylquinoliner nedbrydes rimeligt nemt. Denne forskel skyldes sandsynligvis, at N-ringstrukturen "angribes" i 2 positionen, hvorfor placeringen af en methylgruppe netop der, gør stoffet meget mindre nedbrydeligt^{63,64}.

Anaerob bionedbrydning

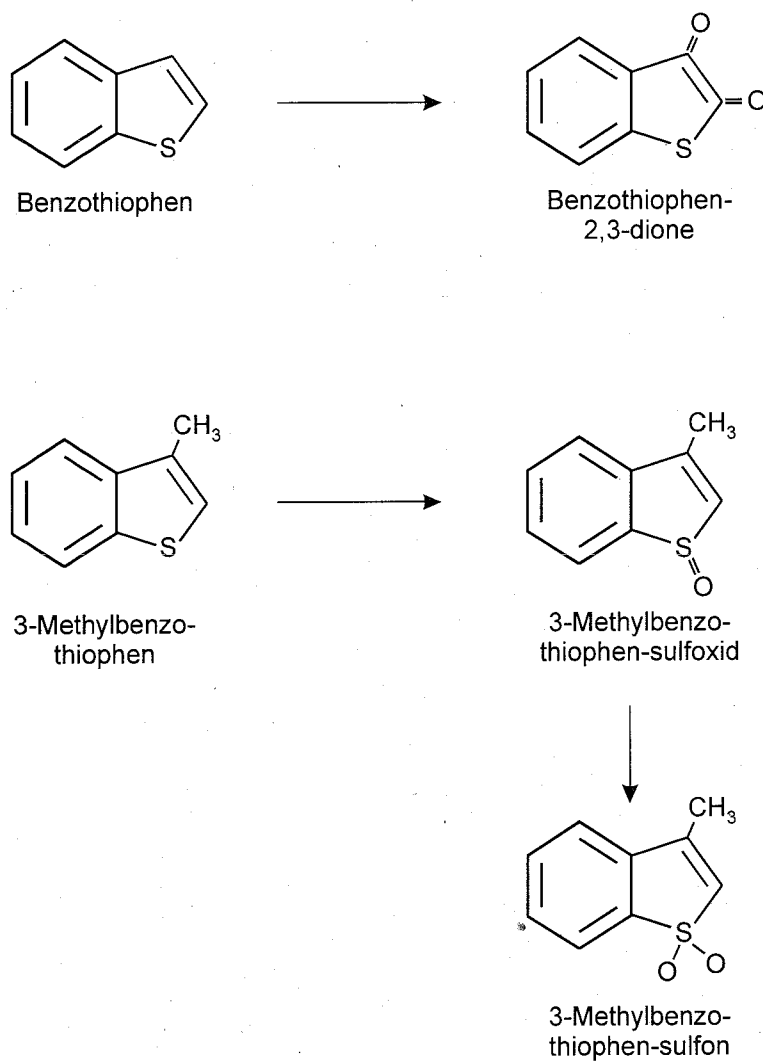
Mange af N-forbindelserne er bionedbrydelige under denitrificerende, sulfatreducerende og methanogene forhold. Nogle af S- og O-forbindelserne har også vist sig nedbrydelige under methanogene forhold.

Igangværende undersøgelser med jord og grundvand har dog vist, at benzothiophen og benzofuran har været persistente under anaerobe forhold i en periode på ca. 100 døgn⁵⁰.

Feltobservation af anaerob bionedbrydning - Pensacola, Florida.

Den amerikanske Geologiske Undersøgelse (USGS) har gennemført en omfattende felt-undersøgelse af omsætningen af tjærekomponenter nedstrøms for en træimprægneringsvirksomhed (American Creosote Works) 550 m nord for Pensacola Bay, Florida^{15,16}. Ved imprægneringen af fyrretræ blev foruden

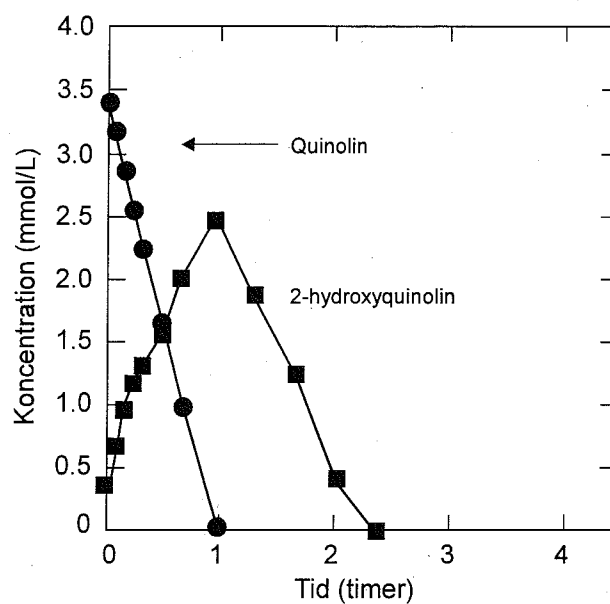
tjære brugt pentachlorphenol. Undersøgelserne er suppleret med laboratorieforsøg til simulering af feltforholdene. Et groft geologisk tværsnit gennem området samt placeringen af borer er vist på figur 13.6. Grundvandshastigheden er ca. 1 m dag⁻¹, og de kemiske analyser viste, at der var methanogene forhold i grundvandet.



Figur 13.4

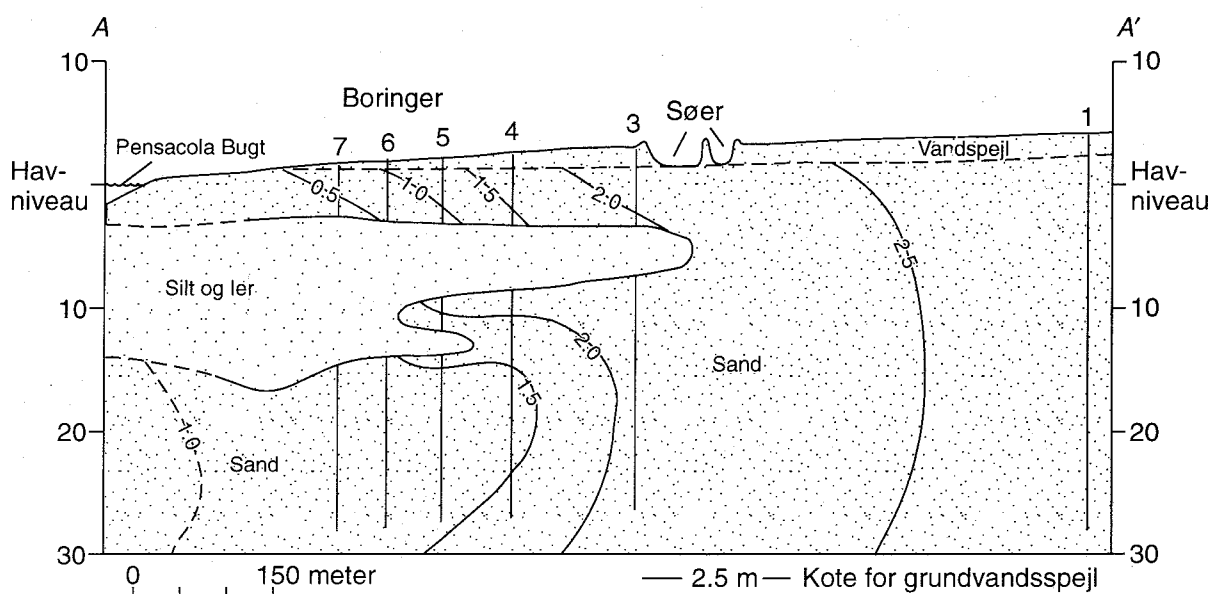
Nedbrydningsvej for hhv. benzothiophen og 3-methylbenzothiophen fundet for en aerob berigelseskultur. Efter Fedorak & Grbic-Galic³⁷.

Tabel 13.6 viser de målte koncentrationer af NSO-forbindelser og naphthalen udvalgte steder nedstrøms kilden. Det interessante i denne sammenhæng er, at der mange steder blev konstateret 2-hydroxyquinolin i ret høje koncentrationer og ikke ret høje koncentrationer af quinolin, samt acridon (et nedbrydningsprodukt af acridin) i ret høje koncentrationer og ikke ret høje koncentrationer af acridin. Dette tyder på, at der har foregået en (anaerob biologisk) omsætning af N-forbindelserne.



Figur 13.5

Aerob nedbrydning af quinolin og efterfølgende dannelse og videre nedbrydning af 2-hydroxyquinolin for en renkultur, *Comonas acidovorans* DSM 6426. Efter Goerlitz et al.⁴²



Figur 13.6

Tværsnit med angivelse af vandspejl, boringsplaceringen, samt en simplificeret udgave af geologien ved Pensacola, Florida¹⁵. Kilden er ved søerne.

Tabel 13.6. Målte koncentrationer (i $\mu\text{g L}^{-1}$) af NSO-forbindelser og naphthalen i udvalgte borer ved en tjæreforurening i Pensacola, Florida¹⁶. n.d.: ikke fundet.

Dybde under terræn→	3 m	6,1 m	6,1 m	12,2 m	12,2 m	18,3 m	18,3 m
Afstand fra kilden→	200 m	50 m	300 m	50 m	200 m	50 m	300 m
Napthalen	36	6600	770	330	750	2000	1000
2,4-Dimethylpyridin	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Quinolin	n.d.	290	n.d.	45	n.d.	4	n.d.
2-Methylquinolin	18	300	12	6	n.d.	n.d.	n.d.
2-Hydroxyquinolin	240	10000	410	390	2400	1200	210
Acridin	0,8	n.d.	n.d.	1	n.d.	1	n.d.
Acridon	120	n.d.	14	21	n.d.	12	2
Carbazol	35	270	65	130	22	340	53
Benzothiophen	9	410	670	25	44	270	83
Dibenzothiophen	1	n.d.	1	7	n.d.	4	5
Dibenzofuran	5	200	16	59	4	89	15

Den biologiske aktivitet er blevet verificeret gennem laboratorieforsøg med sediment fra aquiferen. Resultaterne er illustreret i figur 13.7.

Generelt gælder, at foruden phenolforbindelserne (phenol, 2-, 3- og 4-methylphenol) og organiske syrer blev N-forbindelserne quinolin, isoquinolin, 2-hydroxyquinolin og 1-hydroxyisoquinolin nedbrudt til methan og kuldioxid. Ligesom ved andre anaerobe omsætninger, f.eks. i rådnetanke, var eddikesyre det dominerende mellemprodukt.

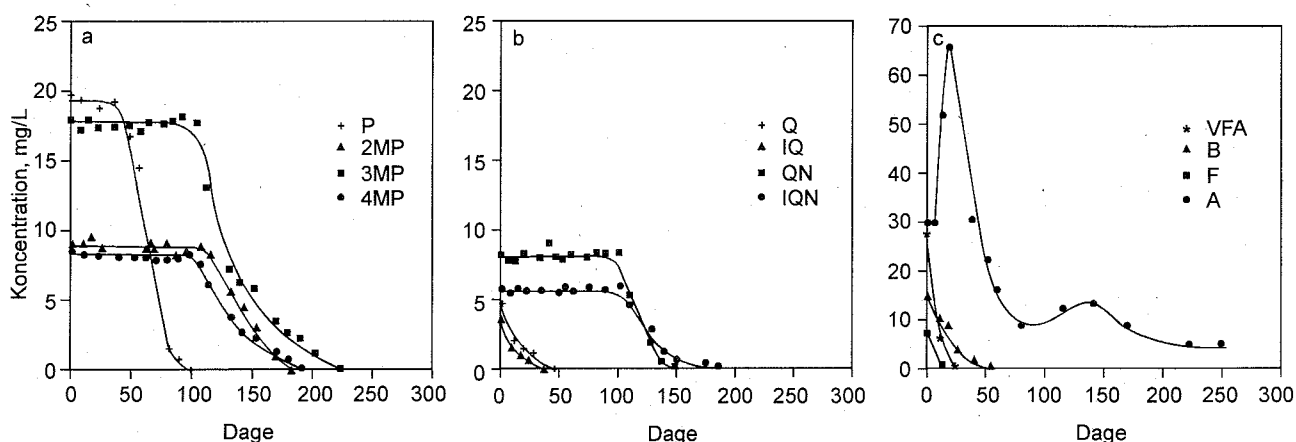
Inhibering

NSO-forbindelser kan dels indbyrdes inhibere hinandens biologiske nedbrydning, og dels kan de i væsentlig udstrækning inhibere nedbrydningen af andre tjære/olieforbindelser. I relation til det sidste kan pyrrol hæmme den aerobe nedbrydning af benzen kraftigt³⁶ og benzofuran kan inhibere den aerobe nedbrydning af toluen³⁹. Effekten kan observeres i koncentrationer på nogle få hundrede $\mu\text{g L}^{-1}$ af pyrrol, henholdsvis benzofuran. Det er tillige observeret, at den aerobe bionedbrydning af en blanding af lavmolekylære aromatiske hydrocarboner forløb væsentlig langsommere ved tilstedeværelse af nogle NSO-forbindelser (pyrrol, quinolin, dibenzofuran og dibenzothiophen)⁶⁴. Viden om NSO-forbindelsers inhibering af bioomsætning er endnu meget sparsom.

13.5 Sammenfatning

NSO-forbindelser kan have miljømæssig betydning især pga. deres kraftige lugt, der er mærkbar selv i $\mu\text{g L}^{-1}$ området.

Selvom NSO-forbindelserne kun udgør en mindre del af selve tjæren, burde de teoretisk kunne være et grundvandsforureningsproblem pga. af deres fysisk/kemiske egenskaber i forhold til eksempelvis PAH'erne i tjæren.



Figur 13.7

Resultater af nedbrydningsforsøg med anaerobt sediment fra grundvandsmagasinet ved Pensacola, Florida. Alle de viste stoffer var tilstede samtidigt. A viser koncentrationen af phenoler (phenol, 2-, 3-, og 4-methylphenol); B viser koncentrationen af N-forbindelser (quinolin, 2-hydroxyquinolin, isoquinolin og 1-hydroxyisoquinolin); C viser koncentrationen af forskellige syrer (eddikesyre, benzosyre, myresyre og C₃-C₆ flygtige fede syrer).

En række forureningsundersøgelser har verificeret den teori, selvom at det er sparsomt med undersøgelser, hvor der er blevet analyseret for NSO-forbindelser, hvilket skyldes analytiske problemer, som følge af især N-forbindelsernes polære karakter.

Effektiv nedbrydning af NSO-forbindelserne sker formentlig kun under aerobe forhold. En del af N-forbindelserne kan dog også nedbyrdes under anaerobe redox forhold, hvorimod S- og O-forbindelser er langsomt nedbrydelige eller persistente. Et andet problem med NSO-forbindelserne er, at både felt- og laboratorieforsøg har vist, at nedbrydningen kan resultere i dannelsen af meget polære persistente nedbrydningsprodukter, som er meget svære at analysere for ved anvendelse af almindelige analytiske metoder.

Generelt kan man konkludere, at NSO-forbindelserne er (har været) et overset problem ved tjæreforureninger.

Ovenstående konklusioner skal tages med det forbehold, at den eksisterende viden om NSO-forbindelser endnu er særdeles sparsom. Der er især bionedbrydeligheden i jord og grundvand, der ikke er særlig godt belyst.

13.6 Litteratur

1. Petersen, C.R. (1989): Status for undersøgelse af gasværksgrunde. I.T. Korsgaard et al. Forurene gasværksgrunde, Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U4.
2. Miljøstyrelsen. (1990): Risikovurdering af forurene grunde, Miljøprojekt nr. 123, København.

3. Flyvbjerg, J.; E. Arvin. (1989): Mikrobiologisk nedbrydning af tjærestoffer i grundvand. *Vand & Miljø*, 3,167-173.
4. Lide, D.R. (ed.). (1992): CRC handbook of chemistry and physics. 73rd ed. CRC Press Inc.
5. Pearlman, R.S.; S.H. Yalkowsky; S. Banerjee. (1984): Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds. *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 13,555-562.
6. Verschueren, K. (1983): Handbook of environmental data on organic chemicals. 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, N.Y. USA.
7. Windholz, M. (1983): The Meck index. 10th ed. Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., USA.
8. Banerjee, R.A.; S.H. Yalkowsky; S.C. Valvani. (1980): Water solubility and octanol/water partition coefficients of organics. Limitations of the solubility-partition coefficient relation. *Environmental Science and Technology*, 14,1227-1229.
9. Banwart, W.L.; J.J. Hassett. (1982): Sorption of nitrogen-heterocyclic compounds by soils and sediments. *Soil Science*, 133,42-47.
10. Fu, J.; R.G. Luthy. (1986): Aromatic compound solubility in solvent/water mixtures. *Journal of Environmental Engineering*, 112,328-345.
11. Physical methods in heterocyclic chemistry. (1963). Vol 1: nonspectroscopic methods. Academic Press, New York.
12. Rothenburger, S.; R.M. Atlas. (1993): Hydroxylation and biodegradation of 6-methyl-quinoline by Pseudomonads in aqueous and nonaqueous immobilized-cell bioreactors. *Applied and Environmental Microbiology*, 59,2139-2144.
13. Superfos a-s. (1991): Århus, Trige. Statusrapport for fase 1. Udvaskningsforsøg. Rapport 1, udført af Geoteknisk Institut.
14. Turney, G.L.; D.F. Goerlitz. (1990): Organic contamination of ground water at Gas Works Park, Seattle, Washington. *Ground Water Monitoring Review*, Summer, 187-198.
15. Goerlitz, D.F.; D.E. Troutman; E.M. Godsey; B.J. Franks. (1985): Migration of wood-preserving chemicals in contaminated groundwater in a sand aquifer at Pensacola, Florida. *Environmental Science and Technology*, 19,955-961.
16. Pereira, W.E; C.E. Rostad. (1986): Investigations of organic contaminants derivate from wood-treatment processes in a sand and gravel aquifer near Pensacola, Florida, S. Subitzky (ed.), Selected papers in the hydrological sciences, U.S. Geological survey, Water supply paper no 2290.
17. Godsey, E.M.; D. Grbic-galic; D.F. Goerlitz. (1992): Methanogenic biodegradation of creosote contaminants in natural and simulated ground-water ecosystems. *Ground Water*, 30,232-242.
18. Godsey, E.M.; D.F. Goerlitz; D. Grbic-galic. (1992): Methanogenic degradation of heterocyclic aromatic compounds by aquifer-derived microcosms. *Bioremediation of Hazardous Waste*, 89-92.
19. Superfos a-s. (1993): Århus, Trige. Overvågning af grundvand ved Superfos i Trige. Rapport 17, udført af Geoteknisk Institut.
20. KAB/Københavns kommune (1991): Østre gasværk. Forureningsundersøgelse af afværgeforanstaltninge. Undersøgelsesrapport for grundvand, udført af N&R Consult.
21. Stuermer, D.H.; D.J. Ng; C.J. Morris. (1982): Organic contaminants in groundwater near an underground coal gasification site in northeastern Wyoming. *Environmental Science and Technology*, 16,582-587.
22. Ainsworth, C.C.; J.M. Zachara; S.L. Schmidt. (1987): Quinoline sorption on Na montmorillonite: contributions of the protonated and neutral species. *Clay and Clay Minerals*, 35,121-128.
23. Baker, R.A.; M. Luh. (1971): Pyridine sorption from aqueous solutions by montmorillonite and kaolinite. *Water Research*, 5,839-848.
24. Lailach, G.E.; T.D. Thompson; G.W. Brindley. (1968): Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (Clay-organic studies XII). *Clay and Clay Minerals*, 16,285-293.
25. Lailach, G.E.; T.D. Thompson; G.W. Brindley. (1968): Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Co-, Ni-, Cu-, and Fe(III)-montmorillonite (Clay-organic studies XIII). *Clay and Clay Minerals*, 16,295-301.
26. Luh, M.; R.A. Baker. (1971): Sorption and desorption of pyridine-clay in aqueous solutions. *Water Research*, 5,849-859.
27. Thompson, T.D.; G.W. Brindley. (1969): Absorption of pyrimidines, purines and nucleosides by Na-, Mg-, and Cu(II)-illite (Clay studies XVI). *The American Mineralogist*, 54,858-868.
28. Zachara, J.M.; C.C. Ainsworth; C.E. Cowan; R.L. Schmidt. (1990): Sorption of aminonapthalene and quinoline on amorphous silica. *Environmental Science and Technology*, 24,118-126.
29. Fu, J.; R.G. Luthy. (1986): Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. *Journal of Environmental Engineering*, 112,346-366.
30. Helmy, A.K.; S.G. de Bussetti; E.A. Ferreiro. (1983): Adsorption of quinoline from aqueous solutions by some clays and oxides. *Clay and Clay Minerals*, 31,29-36.
31. McBride, J.F.; F.J. Brockman; J.E. Szecody; G.P. Streile. (1992): Kinetics of quinoline biodegradation, sorption and desorption in a clay-coated model soil containing a quinoline-degrading bacterium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9,133-154.

32. Zachara, J.M.; C.C. Ainsworth; C.E. Cowan; B.L. Thomas. (1987): Sorption of binary mixtures of aromatic nitrogen heterocyclic compounds on subsurface materials. *Environmental Science and Technology*, 21,397-402.
33. Zachara, J.M.; C.C. Ainsworth; L.J. Felice; C.T. Resch. (1986): Quinoline sorption to subsurface materials: role of pH and retention of the organic cation. *Environmental Science and Technology*, 20,620-627.
34. Zachara, J.M.; C.C. Ainsworth; R.L. Schmidt; C.T. Resch. (1988): Influents of cosolvents on quinoline sorption by subsurface materials and clays. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2,343-364.
35. Zachara, J.M.; C.C. Ainsworth; R.L. Schmidt. (1990): The sorption of N-heterocyclic compounds on reference subsurface smectite clay isolates. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6,281-305.
36. Jensen, B.K.; E. Arvin; A.T. Gundersen. (1988): Biodegradation of nitrogen- and oxygen-containing aromatic compounds in groundwater from an oil-contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 3,65-75.
37. Fedorak, P.M.; D. Grbic-Galic. (1991): Aerobic microbial cometabolism of benzothiophene and 3-methylbenzothiophene. *Applied and Environmental Microbiology*, 57,932-940.
38. Arvin, E.; B. Jensen; E.M. Godsey; D. Grbic-galic. (1988): Microbial degradation of oil and creosote related aromatic compounds under aerobic and anaerobic conditions. International conference on Physiochemical and biological detoxification of hazardous waste. May 3-5. Atlanta City, New Jersey, USA.
39. Dyreberg, S.; E. Arvin; K. Broholm. (1995): The influence of creosol compounds on the aerobic degradation of toluene. *Biodegradation*, (In Press)
40. Kaiser, J.P.; J.M. Bollag. (1991): Metabolism of pyridine and 3-hydroxypyridine under aerobic, denitrifying, and sulphate-reducing conditions. *Experimenta*, 47,292-296.
41. Kaiser, J.P.; J.M. Bollag. (1992): Metabolism of soil inoculum and redox-potential on the degradation of several pyridine derivatives. *Soil Biology and Biochemistry*, 24,351-357.
42. Miethling, R.; V. Hecht; W.D. Deckwer. (1993): Microbial degradation of quinoline: Kinetic studies with *Comonas acidovorans* DSM 6426. *Biotechnology and Bioengineering*, 42,589-595.
43. Aislabie, J.; N.K. Richards; T.C. Lyttle. (1994): Description of bacteria able to degrade isoquinoline in pure culture. *Canadian Journal of Microbiology*, 40,555-560.
44. Mueller, J.G.; D.P. Middaugh; S.E. Lantz; P.J. Chapman. (1991): Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater. *Applied and Environmental Microbiology*, 57,1277-1285.
45. Millette, D.; J.F. Barker; B. Butler; Y. Comeau; E.O. Frind; A.Y. Renoux; R. Samson. (1994): Column experiments to study substrate interactions during aerobic biodegradation of creosote-related compounds in groundwater. In: The 4th annual Symposium on Groundwater and soil remediation, Calgary, September 21-23.
46. Ronen, Z.; J.M. Bollag. (1991): Pyridine metabolism by a denitrifying bacterium. *Canadian Journal of Microbiology*, 37,725-729.
47. Ronen, Z.; J.M. Bollag. (1992): Rapid mineralization of pyridine in a subsurface sediment inoculated with a pyridine-degrading *Alcaligenes* sp. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37,264-269.
48. Liu, S.M.; W.J. Jones; J.E. Rogers. (1994): Biotransformation of quinoline and methylquinolines in anoxic freshwater sediments. *Biodegradation*, 5,113-120.
49. Madsen, E.L.; J.M. Bollag. (1989): Pathway of indole metabolism by a denitrifying microbial community. *Archives of Microbiology*, 151,71-76.
50. Licht, D.; B.K. Ahring; E. Arvin. (1994): Anaerobic degradation of heterocyclic compounds in soil samples from a creosote polluted site. *Biodegradation*, (In Press)
51. Shanker, R.; J.P. Kaiser; J.M. Bollag. (1991): Microbial transformation of heterocyclic molecules in deep subsurface sediments. *Microb.Ecol.*, 22,305-316.
52. Kuhn, E.P.; J.M. Sulfita. (1989): Microbial degradation of nitrogen, oxygen, and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: Studies with aquifer samples. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8,1149-1158.
53. Bak, F.; F. Widdel. (1986): Anaerobic degradation of indolic compounds by sulphate-reducing enrichment cultures, and description of *Desulfobacterium indolicum* gen. nov., sp. nov. *Archives of Microbiology*, 146,170-176.
54. Liu, S.M.; W.J. Jones; J.E. Rogers. (1994): Influence of redox potential on the anaerobic biotransformation of nitrogen-heterocyclic compounds in anoxic freshwater sediments. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41,717-724.
55. Adrian, N.R.; J.M. Sulfita. (1994): Anaerobic biodegradation of halogenated and nonhalogenated N-, S-, and O-heterocyclic compounds in aquifer slurries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13,1551-1557.
56. Wang, Y.T.; M.T. Suidan; J.T. Pfeffer. (1984): Anaerobic biodegradation of indole to methane. *Applied and Environmental Microbiology*, 48,1058-1060.
57. Berry, D.F.; E.L. Madsen; J.M. Bollag. (1987): Conversion of indole to oxindole under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 53,180-182.
58. Pereira, W.E; C.E. Rostad; T.J. Leiker; D.M. Updegraff; J.L. Bennet. (1988): Microbial hydroxylation of quinoline in contaminated groundwater: Evidence for incorporation of the oxygen atom in water. *Applied and Environmental Microbiology*, 54,872-829.

59. Arvin, E.; J.P. Arcangeli; A.T. Gundersen. (1995): Biodegradation of a mixture of aromatic hydrocarbons and heterocyclic NSO-compounds in an aerobic biofilm system. Paper for the third International Symposium: In situ and on-site bioreclamation, san Diego, April 24-27.
60. Fredrickson, J.K.; F.J. Brockman; D.J. Workman; S.W. Li; T.O. Stevens. (1991): Isolation of a subsurface bacterium capable of growth on toluene, naphthalene, and other aromatic compounds. *Applied and Environmental Microbiology*, 57,796-803.
61. Godsey, E.M.; D. Grbic-galic. (1988): Biodegradation pathways for benzothiophene in methanogenic microcosms. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program: Proc. Technical Meeting. Phoenix, sept. 26-30, 559-564.
62. Maka, A.; V.L. McLinley; J.R. Conrad; K.F. Pannin. (1987): Degradation of benzothiophene and dibenzothiophene under anaerobic conditions by mixed cultures. The 87th Annual Meeting of the American Society for Microbiology, Atlanta Georgia, 1-11.
63. Bauer, I.; A. Beyer; B. Tshisuaka; B. Fetzner; F. Lignes. (1994): A novel type oxygenolytic ring cleavage: 2,4-oxygenation and decarboxylation of 1H-3-hydroxy-4-oxoquinoline and 1H-3-hydroxy-4-oxoquinoline. *FEMS Microbiology Letters*, 117,299-304.
64. Dembek, G.; T. Rommel; F. Lingers; H. Harmut. (1989): Degradation of quinaldine by *Alcaligenes sp.* and by *Arthrobacter sp.* *FEB Letters*, 246,113-116.

